ÜBER DIE

OXYDATIONSPRODUKTE

DES

CHINOLINAETHYLBROMIDS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

G. GRÄMER

AUS

LEIPZIG

Königreich Sachsen.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

1886.

ÜBER DIE

OXYDATIONSPRODUKTE

DES

CHINOLINAETHYLBROMIDS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

G. GRÄMER

AUS

LEIPZIG

Königreich Sachsen.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0067

Seinem lieben Vater

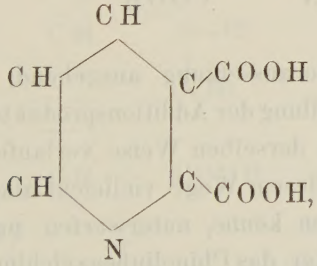
in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet

vom

Verfasser.

Die ersten Untersuchungen über das Verhalten von Halogenalkyl-Additionsprodukten des Chinolins gegen Oxydationsmittel, insbesondere gegen Kaliumpermanganat, wurden von Claus und Glyckherr*) im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt, und es diente hierzu als Ausgangsmaterial das von Claus und Himmelmann**) zuerst dargestellte und näher beschriebene Chinolinbenzylchlorid. —

Behandelt man Chinolin mit Kaliumpermanganat, so erhält man bekanntlich die Pyridin-Dicarbonsäure von der Constitution:

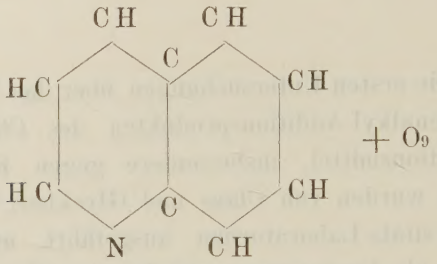


welche in der Weise entsteht, dass die Oxydation sich auf denjenigen Benzolkern erstreckt, in welchem keine

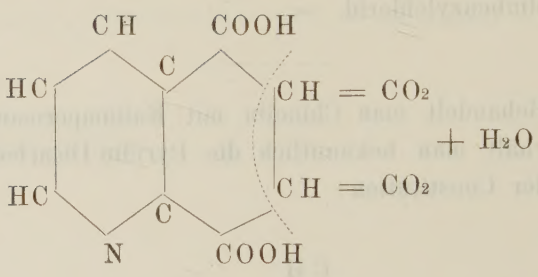
---

*) Berl. Ber. 16, 1283.
**) Berl. Ber. 13, 2045.

Substitution durch Stickstoff stattgefunden hat, wie es die folgende Formel ausdrückt:



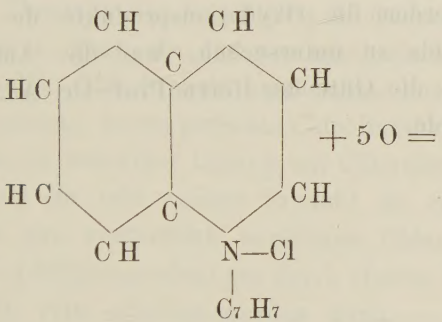
gibt:

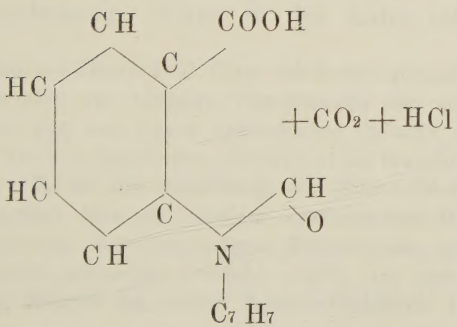


Von der Voraussetzung ausgehend, dass bei der gleichen Behandlung der Additionsprodukte des Chinolin's die Reaction in derselben Weise verlaufen würde, dass man also auf diesem Wege vielleicht alkylirte Pyridinderivate erhalten könne, unterwarfen nun die obengenannten Chemiker das Chinolinbenzylchlorid der Oxydation mit Kaliumpermanganat: Jedoch mit ganz anderem, als dem vermutheten Erfolg. Es zeigte sich nämlich schon beim ersten Versuche, dass die Reaction viel früher beendet war, als man es erwartet hatte, da schon nach Zusatz der Hälfte der zur vermutheten Oxydation nöthigen Menge von Kaliumpermanganat die Lösung desselben

nicht mehr entfärbt wurde. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit ergab nach gehörigem Eindampfen und Versetzen mit Salzsäure eine harzige Masse, aus der durch mehrmaliges Behandeln mit Alkohol ein in Tafeln krystallirender Körper erhalten wurde. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 196° C.

Die zur Oxydation nöthige Menge Kaliumpermanganat hatte nach der Berechnung nahezu dem Verbrauch von fünf Atomen Sauerstoff auf ein Molekül der Benzylchloridverbindung entsprochen, und dem entsprechend gab Herr Prof. Claus dem Verlauf der Reaction durch folgende Formel Ausdruck:





Unter diesen Umständen ist also die Oxydation im Pyridinring erfolgt, und indem dieser gesprengt ist, ist eine Benzylformylamido-Benzoësäure gebildet worden.

Die Richtigkeit dieser Annahme ist sowohl durch die Analyse, als auch dadurch, dass die entstandene Säure beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge die Formylgruppe abspaltet, und in eine Benzylamidobenzoësäure übergeht, vollständig bewiesen. —

Da nun ferner im Chinolin das Stickstoffatom zu dem einen der, beiden Kernen gemeinschaftlich angehörenden, Kohlenstoffatome sich in der Ortho-Stellung befindet, so deriviren die erhaltenen Säuren auch unbedingt von der Orthoamidobenzoësäure, wie es das oben gegebene Schema ausdrückt. Dies zu constatiren, und ausserdem die Oxydationsprodukte des Chinolinäthylbromids zu untersuchen, war die Aufgabe, die mir durch die Güte des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus zu Theil wurde.

Darstellung des Chinolinäthylbromids.

Zur Darstellung dieser Verbindung habe ich Theerchinolin angewendet, welches ich aus der Fabrik von E. Merck in Darmstadt bezog, und mit dem sich recht gut arbeiten lässt, da man aus demselben ohne weitere Rectification gegen 25% der theoretischen Ausbeute[1]) reines Chinolinäthylbromid erhält.

Ich habe sogar die Beobachtung gemacht, dass sich das aus Theerchinolin dargestellte Additionsprodukt leichter reinigen lässt als das aus synthetisch dargestelltem Chinolin: Man braucht nämlich das aus Theerchinolin gewonnene, braun gefärbte Chinolinäthylbromid nur mehrmals in wässriger Lösung mit Chloroform auszuschütteln um ein rein weisses Produkt zu erhalten, während das aus synthetisch bereitetem Chinolin erhaltene rothe Additionsprodukt nur durch öfteres Kochen mit Thierkohle rein erhalten werden kann.

Die Addition von Chinolin und Aethylbromid erfolgt leicht und regelmässig. Schon in der Kälte vollzieht

[1]) Es ist eine von Herrn Prof. Claus wiederholt gemachte Beobachtung, dass sich das billigere Theerchinolin für manche Reactionen ebenso gut, wie reines synthetisches Chinolin eignet: während es für andere Reactionen absolut nicht brauchbar ist. Das letztere ist z. B. für die Darstellung der Nitroverbindungen der Fall: Man erhält hier mit reinem synthetischem Material annehmbare Ausbeuten der verschiedenen Nitroderivate, während Theerchinolin braune schmierige Produkte ergibt, aus denen nur schwierig geringe Mengen der reinen Nitroverbindungen zu isoliren sind.

sich dieselbe, natürlich ist dazu längere Zeit erforderlich. Bei einer Temparatur von etwa 60° C. und bei mässigem Druck vereinigen sich beide Körper bereits innerhalb eines Zeitraumes von 4—5 Stunden. Mit gutem Erfolge wandte ich gewöhnliche Selterswasserflaschen an: Bei der angegebenen Temperatur war der Druck ein so mässiger, dass mir nie eine derselben geplatzt ist.

Nach den Vorschriften von Steglitz, die er in seiner Inaugural-Dissertation giebt, verfuhr ich bei der Darstellung des Chinolinäthylbromids folgendermassen:

Je 100 grm. Chinolin werden mit der berechneten Menge Aethylbromid gut gemischt und die Flaschen, gut verkorkt, im Wasserbad auf etwa 60° C. erhitzt: Die Reaktion ist nach etwa 4—5 Stunden beendet. Zuerst färbt sich der Flascheninhalt dunkel, wird dann dickflüssig und erstarrt zuletzt zu einer krystallinischen Masse: Beim Oeffnen der Flaschen zeigt sich nur ein ganz geringer Druck und es ist mir selbst bei Versuchen, die ich in ziemlich dünnwandigen Gefässen vornahm, niemals eins derselben geplatzt.

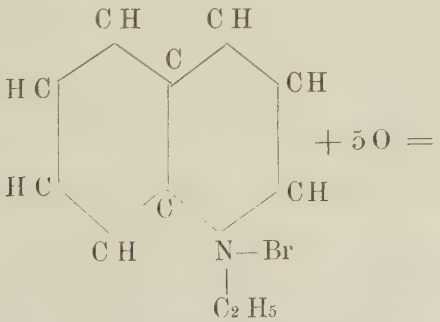
Der Flascheninhalt wird in heissem Wasser gelöst, was sehr leicht geschieht, und die Lösung zur Entfernung des Farbstoffs, sowie des unveränderten Chinolins und Aethylbromids, mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung trennt man dann mittelst eines Scheidetrichters vom Chloroform und dampft dieselbe auf dem Wasserbade genügend ein.

Beim Erkalten krystallisirt das Chinolinäthylbromid in bräunlich gefärbten Tafeln aus, welche durch Abpressen zwischen Filtrirpapier und zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser fast farblos erhalten werden. Dieselben haben den schon früher angegebenen Schmelzpunkt von 80° C. (uncorr.)

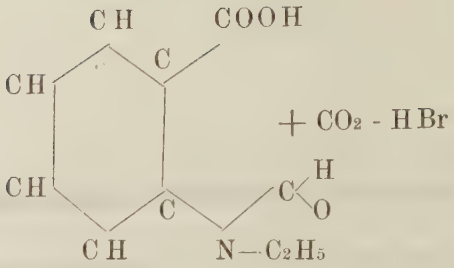
Oxydation des Chinolin-Aethylbromids.

Bei der Oxydation des Chinolinäthylbromids hielt ich mich im Wesentlichen an die Erfahrungen, die von Claus[1]) u. Glyckherr bei den analogen Versuchen mit Chinolinbenzylchlorid gemacht worden sind.

10 grm. Chinolinäthylbromid werden in einer geräumigen Porcellanschale unter Erwärmen auf dem Wasserbade in etwa 2 Liter Wasser aufgelöst und sodann die berechnete Menge Kaliumpermanganat, welche nöthig ist, um aus dem Chinolinäthylbromid eine Aethylformylamido-Benzoësäure entstehen zu lassen, hinzugegeben; entsprechend der Formel:



[1]) Wie in den Berl. Ber. 16, 1286 angegeben, sind diese Versuche mit Aethylbromid schon vor 4 Jahren von Herr Prof. Claus in Gemeinschaft mit Zieger theilweise ausgeführt worden. Leider sind nach dem plötzlichen Tode des Herrn Zieger die analytischen Belege, sowie die sonstigen Notizen über diese Untersuchung verloren gegangen, so dass ich die ganze Untersuchung wieder von vornen anfangen musste.



Beim langsamen Hinzufliessenlassen der Permanganatlösung trat sehr energische Oxydation unter Bildung von Kohlensäure und Ausscheidung von Braunstein ein, und in ungefähr 1½ Stunden war die Reaction beendigt.

Die Flüssigkeit wurde hierauf vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, und derselbe, um Verluste zu vermeiden, mehrmals mit heissem Wasser ausgezogen.

Die vereinigten Flüssigkeiten wurden sodann auf dem Wasserbade auf ungefähr ein Drittel Liter eingedampft und mit Salzsäure übersättigt: Unter Entwicklung von Kohlensäure schied sich bald ein braungefärbter zähflüssiger Körper aus, der in der Kälte zu einer festen Masse erstarrte.

Aus demselben konnte jedoch durch Behandlung mit kaltem und heissem Alkohol sowie mit Aether keine zur Untersuchung geeignete Substanz erhalten werden. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb immer eine dunkelbraun gefärbte, klebrige Masse, die augenscheinlich nicht einheitlich und zur Analyse untauglich ist. Da auch ferner durch Destillation mit Wasserdämpfen kein reines Produkt erhalten werden konnte, so blieb mir nur die Erklärung, dass die Oxydation zu energisch vor sich gegangen sei, und dass die ur-

sprünglich entstandenen Produkte sofort weiter zersetzt worden seien.

Ich stellte daher einen zweiten Versuch mit folgenden Vorsichtsmassregeln an:

Zu der heissen Lösung des Chinolinaethylbromids wurde die sehr verdünnte Lösung des Kaliumpermanganats nur tropfenweise und unter beständigem Umrühren der Flüssigkeit zugegeben. Die Entfärbung der Kaliumpermanganatlösung trat auch diesmal sofort ein, Braunstein wurde abgeschieden, doch verlangsamte sich die Reaction gegen Schluss immer mehr und mehr.

Wie beim ersten Versuche wurde auch diesmal die gelblich gefärbte Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, und derselbe wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen.

Die Filtrate wurden dann genügend eingedunstet und mit Salzsäure angesäuert. Es trat sofort starke Kohlensäureentwicklung ein, und nach mehrstündigem Stehen schieden sich am Boden des Gefässes dunkelbraun gefärbte Kryställchen aus. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und nochmals eingeengt. Beim Erkalten schied sich noch eine geringe Menge von kleinen Krystallen aus, welche wieder durch einen harzigen Körper verunreinigt waren, und von letzterem mechanisch getrennt wurden.

Sämmtliche Krystalle wurden nun nochmals in wenig heissem Wasser gelöst und zur Entfernung des braunen Farbstoffes einige Zeit mit Thierkohle gekocht.

Nach dem Abfiltriren der Lösung schieden sich dann blendend weisse Nädelchen aus, welche von der Mutterlauge getrennt, und nochmals abgepresst, vollständig rein waren. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 115° C. (uncorr.)

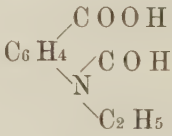
Zur Krystallwasserbestimmung wurden 0,2502 gr. der lufttrockenen Krystalle etwa 5 Stunden lang auf 100° C. erhitzt, und verloren hierbei nur 0,0005 gr. Wasser: sie sind demnach wasserfrei.

Die Elementaranalysen, welche im offenen Rohre mittelst Kupferoxyd ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlen:

1. 0,1565 Gr. Subtanz im Schiffchen verbrannt gaben: 0,3930 gr. CO_2 und 0,0810 gr. H_2O, entsprechend 62,04 pCt C. und 5,74 pCt H.

2. 0,1040 Gr. Substanz ergaben 0,2284 gr. CO_2 und gr. 0,0560 H_2O, entsprechend 62,29 pCt C und 5,90 pCt H.

Die Formel der Aethylformylamidobenzoësäure:



verlangt:		gefunden:	
C =	62,17	62,04	62,29%
H =	5,69	5,74	5,90%.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Oxydation, wie wir erwartet hatten, auch diesmal im Stickstoffhaltigen Kern eingetreten ist, und dass wir die äthylirte-formylirte Orthoamidobenzoësäure vor uns haben.

Die **Aethylformyl-o-amidobenzoesäure** krystallisirt aus heissem Wasser beim langsamen Erkalten in schönen weissen Nadeln, bei schnellerer Abkühlung in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, und mit überhitzten Wasserdämpfen nicht flüchtig. Sowohl die Nadeln, wie auch die Blättchen enthalten kein Krystallwasser, sind sehr luftbeständig und schmelzen, wie schon angegeben bei 115° C. (uncorr.)

Die Ausbeute an Aethylformylamidobenzoësäure ist bei gut geleiteter Oxydation eine verhältnissmässig recht günstige.

Aus 10 gr. Chinolinäthylbromid erhielt ich durchschnittlich ungefähr 3 gr. reine Säure.

Salze der Aethylformyl-o-amidobenzoësäure.

Die Darstellung der Salze der Alkalien und alkalischen Erden wird dadurch sehr erschwert, respective unmöglich gemacht, dass bei geringem Ueberschuss des Alkali die Formylgruppe als ameisensaures Alkali abgeschieden wird, und äthyl-o-amidobenzoësaure Salze entstehen.

Um die Salze der Alkalien zu bilden, fügte ich daher zu der concentrirten heissen Lösung der Säure in Wasser kohlensaures Natron resp. Kali in kleinen Portionen so lange hinzu, bis noch ein geringer Ueberschuss an Säure vorhanden war. Die filtrirte Lösung wurde hierauf eingedampft und über Schwefel-

säure der weiteren freiwilligen Verdunstung überlassen. Die im Anfang völlig klare Flüssigkeit färbte sich nach längerem Stehen im Exsiccator braun und erstarrte zuletzt zu einer syrupähnlichen Masse, aus der sich trotz monatelangem Stehen keinerlei Krystalle abschieden. —

Da nun ein ziemlich grosser Theil von Substanz in Aether löslich war, so musste ein totaler Zerfall der ursprünglich gebildeten Salze stattgefunden haben, vermuthlich in ameisensaure Salze und gefärbte Derivate des Aethylanilins, welch leztere von Aether leicht aufgenommen werden. Da es mir somit nicht möglich gewesen war einen zur Analyse geeigneten Körper auszuscheiden, unterliess ich aus Mangel an Substanz weitere Versuche hierüber.

Bei den Versuchen, die Salze der alkalischen Erden darzustellen, setzte ich wiederum zu den heissen concentrirten Lösungen der Aethylformylamidobenzoesäure in Wasser kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia und kohlensauren Baryt in kleinen Portionen. Beim Eintragen fand lebhafte Kohlensäureentwicklung statt: Die filtrirten Lösungen, wieder eingedampft, wurden im Exsiccator über Schwefelsäure der Ruhe überlassen.

Da die Flüssigkeiten diesmal längere Zeit krystallklar blieben, hoffte ich ein zur Analyse geeignetes Präparat zu erlangen, doch nach längerem Stehen bildeten sich wieder braune, zum Theil in Aether lösliche Massen, während so geringe Spuren eines krystallinischen Körpers übrig blieben, dass sie zur Analyse nicht hinreichten.

Bleisalz der Aethylformyl-o-amidobenzoësäure,

$$Pb\left(C_7 H_4 (N C_2 H_5 . CHO) O_2\right)_2.$$

Besser gelang es mir, das Bleisalz der Säure zu erhalten. Bei der Darstellung desselben verfuhr ich folgendermassen:

Fein zerriebenes, reines, kohlensaures Blei wurde langsam in die heisse, concentrirte Lösung der Säure eingetragen. Nachdem die Kohlensäureentwicklung vorüber, wurde filtrirt, und die farblose Flüssigkeit unter dem Recipienten der Luftpumpe eingedampft, bis sich an der Oberfläche eine opalisirende Haut zeigte. Beim langsamen Erkalten schied sich dann das Bleisalz in schönen Warzen ab, die aus kleinen weissen Nadeln zusammengesetzt sind.

Das Salz ist in heissem Alkohol ziemlich leicht, in Aether schwer löslich. Die Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten, sind vollständig luftbeständig.

Zur Analyse wurde das Bleisalz über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,2950 gr. trockene Substanz ergaben 0,1515 gr. $PbSO_4$; entsprechend 0,1035 gr. Pb = 35,08% Pb.
2. 0,2655 gr. Substanz ergaben 0,1363 gr. $PbSO_4$; entsprechend 0,0933 gr. Pb = 35,10%.

berechnet:	gefunden:
35,03% Pb.	1) 35,08%
	2) 35,10%

Silbersalz der Aethylformylamidobenzoësäure.

Frisch gefälltes kohlensaures Silber wurde bei möglichstem Abschluss des Lichtes in die concentrirte heisse, wässrige Lösung eingetragen, und dieselbe nach vollständiger Neutralisation abfiltrirt und im Dunkeln bis auf etwa die Hälfte eingedampft. Die Flüssigkeit färbt sich stets dunkel, scheidet aber beim langsamen Erkalten weisse, seidenglänzende Warzen aus, die aus langen feinen Nadeln zusammengesetzt sind. Am Licht färben sich die Krystalle sehr schnell violett. In heissem Wasser und Alkohol ist das Salz leicht löslich, dagegen in Aether unlöslich.

Aethyl-o-amidobenzoësäure.

Entformylirung der Aethylformyl-o-amidobenzoësäure.

Ein Theil der rohen Säure wurde mit etwa 60procentiger Natronlauge ungefähr $1^1/_2$ bis 2 Stunden unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, und die Lösung mit starker Essigsäure übersättigt. Sofort erstarrte der ganze Inhalt des Gefässes zu einem dicken Brei. Die gebildete Aethyl-o-amidobenzoësäure wurde nun abfiltrirt und mit kaltem Wasser häufig ausgewaschen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in dem sie sich sehr leicht löst, erhält man die Säure in dünnen, schwach gelblich gefärbten Blättchen.

Sie löst sich in kaltem Alkohol schwer, leichter in Aether und fast gar nicht in kaltem Wasser.

Von heissem Wasser wird die Säure ziemlich leicht aufgenommen, und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in büschelförmigen Nädelchen wieder aus.

Die alkoholischen und ätherischen Lösungen fluoresciren selbst bei grosser Verdünnung prachtvoll blau.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 151° C. (uncorr.)

Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° getrocknet und im offenen Rohr mit Kupferoxyd verbrannt Dabei ergaben sich folgende Zahlen:

Verbrennung 1:

Angewandte Substanz = 0,2190 gr.

CO_2 gleich 0,5250 gr. = 0,1432 gr. C.

= 65,38 % C.

H_2O = 0,1308 gr. = 0,0145 gr. H.

= 6,62 % H.

Verbrennung 2:

Angewandte Substanz = 0,2432 gr.

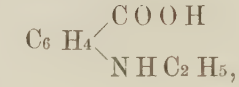
CO_2 = 0,5838 gr. = 0,1595 gr. C.

= 65,57 % C.

H_2O = 0,1505 gr. = 0,0167 gr. H.

= 6,91 % H.

Für die Formel:



berechnet:	gefunden:
C = 65,40 %	1) 65,38 % C.
	2) 65,57 % C.
H = 6,66 %	1) 6,63 % H.
	2) 6,91 % H.

Salze der Aethyl-o-amidobenzoësäure.

Zur Darstellung der Salze der Alkalien und alkalischen Erden, trug ich die Carbonate derselben fein gepulvert und in kleinen Portionen in die heissen, concentrirten Lösungen der Säure bis zur vollständigen Sättigung ein. Die abfiltrirten, völlig klaren Flüssigkeiten wurden hierauf etwas eingedampft, und der

freiwilligen Verdunstung dann überlassen. Nach mehrtägigem Stehen waren jedoch sämmtliche Lösungen, genau so, wie ich es oben bei der Darstellung der Salze der Alkalien resp. alkalischen Erden der formylirten Säure beschrieb, zu braunen gummiartigen Massen eingetrocknet.

Da dieselben gleichfalls zum grossen Theil in Aether leicht löslich waren, und nur Zersetzungsprodukte der ursprünglichen Salze sein konnten, so gab ich mich auch mit der Untersuchung derselben nicht weiter ab, und unterliess weitere Versuche die Salze der Alkalien und alkalischen Erden der Säure darzustellen.

Da ich bei der Darstellung des Silbersalzes der formylirten Säure bessere Resultate erhalten hatte, so versuchte ich nun auch das Silbersalz der Aethyl-o-amidobenzoësäure zu bilden. Ich trug in die heisse wässrige Lösung der Säure, frisch gefälltes, reines kohlensaures Silberoxyd bis zur Neutralisirung bei möglichstem Abschluss des Lichtes ein. Hierauf filtrirte ich die stark dunkel violett gefärbte Flüssigkeit vom überschüssigen kohlensauren Silber ab und überliess dieselbe an einem dunklen Orte der Ruhe. Nach mehreren Tagen hatte sich die Lösung fast geschwärzt, jedenfalls von der Zersetzung des gebildeten Silbersalzes herrührend. Da ich auch hierbei keinen reinen, analysirbaren Körper erhielt und mir nur noch sehr wenig Aethyl-o-amidobenzoësäure zu Gebote stand, musste ich auf weitere Versuche, das Silbersalz zu erhalten, verzichten, und wandte mich desshalb der Darstellung des salzsaures Salzes, sowie des Platindoppelsalzes zu.

Salzsaures Salz der Aethylamidobenzoësäure:

$(NH\,C_2\,H_5).\,C_6\,H_4.\,CO_2H.\,H\,Cl.$

Das salzsaure Salz habe ich dadurch sehr schön erhalten, dass ich ungefähr 5 gr. Aethylamidobenzoësäure in einem Gemisch von absolutem Alkohol und concentrirter Salzsäure in der Kälte auflöste, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlies. Nach einigen Tagen hatten sich schön glänzende Krystalle, die vollständig wasserhell sind, am Boden der Krystallisirschale abgesetzt. Dieselben erreichten in kurzer Zeit die Länge von etwa einem bis anderthalb Centimeter, und die Breite von etwa einem halben Centimeter: Sie scheinen dem monoklinen System anzugehören. Nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge und nach dem Abtrocknen werden sie leider sehr bald trüb und undurchsichtig, und zersetzen sich bei kurzem Liegen an der Luft, sowie bei der Berührung mit Wasser, vollständig. Auch beim Behandeln mit warmen Alkohol, in dem sie leicht löslich sind, erleiden sie Dissociation in ihre Componenten, so dass es in Folge ihrer Unbeständigkeit unmöglich war, von dieser Verbindung eine Halogenbestimmung zu machen.

Platindoppelsalz der Aethyl-o-amidobenzoësäure:

$$\left(NH.\,C_2H_5\right).\,C_6H_4.\,CO_2H.\,HCl\right)_2.\,PtCl_4.$$

Da das salzsaure Salz sich wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht zur Analyse eignet, versuchte ich, das Platindoppelsalz darzustellen. Ich versetzte zu diesem Behufe die ziemlich concentrirte Lösung des salzsauren Salzes in absolutem Alkohol nach Zugabe von einem Tropfen concentrirter Salzsäure mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid. Nach längerem Stehen scheiden sich kleine, gelbroth gefärbte Kryställchen aus, welche nach und nach an Grösse zunehmen. Sie sind viel beständiger als die des salzsauren Salzes und lassen sich bei raschem Abwaschen mit Alkohol leicht von der noch anhaftenden Salzsäure befreien. An der Luft färben sie sich etwas dunkler und zerfallen schnell bei der Berührung mit Wasser.

Bei einer Temperatur von 195° C. schmelzen sie, indem sie sich unter Aufschäumen zersetzen.

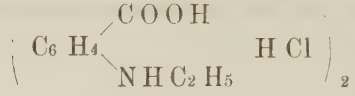
Zur Analyse wurden die Krystalle bei 110° C. getrocknet, bis ihr Gewicht constant blieb: Dabei fand eine merkliche Gewichtsabnahme nicht statt, so dass sie demnach kein Krystallwasser enthalten.

Beim Glühen im Porcellantiegel bis zum constanten Gewicht erhielt ich folgende Zahlen:

1. Angewandte Substanz = 0,3145 gr.: ergaben 0,0830 gr. Pt = 26,39 % Pt.

2. Angewandte Substanz = 0,2573 gr.: ergaben 0,0679 gr. Pt = 26,42 % Pt.

Für die Formel:



berechnet:

26,55 % Pt

gefunden:

1. 26,30 % Pt.
2. 26,42 % Pt.

Nachweis der Stellung des Stickstoffatoms im Chinolin.

Königs*) und Skraup**) hatten durch ihre Synthese des Chinolins nachgewiesen, dass das Chinolin als ein Naphtalin aufzufassen sei, in welchem eine C H Gruppe durch ein Stickstoffatom vertreten ist.***)

In welcher Stellung sich dieses Stickstoffatom befindet, dafür ist, soweit mir die einschlägige Literatur bekannt ist, jedoch ein stricter Beweis bis jetzt noch nicht geführt.

Stillschweigend hat man von vornherein allgemein die Hypothese adoptirt, dass dieses Stickstoffatom sich in der Orthostellung zu dem einen Kohlenstoffatom, welcher beiden Kernen gemeinschaftlich angehört, befände.

Der Beweis für diese Annahme schien mir geliefert, wenn es gelingt, auf synthetischem Wege,

---

*) Berl. B. 12. 453.

**) Berl. B. 12. 1107.

***) Auch Baeyer (Berl. B. 12, 1320) gab später eine vollständige Aufklärung über die Constitution des Chinolin's. Er behandelte nämlich Hydrocarbostyril nach der Methode von Buchmann und Glaser (Zeitschrift für Chem. 1869) mit Phosphorpentachlorid; er erhielt hierbei ein Dichlorchinolin und reducirte dasselbe zu Chinolin mittelst Jodwasserstoffsäure.

von einem sicher als Orthoverbindung constatirten Derivat der Benzoësäure ausgehend, zu der von mir durch Oxydation des Chinolinäthylbromids dargestellten Aethylformyl-o-amidobenzoësäure resp. zu der durch Verseifen der letzteren entstandenen Aethyl-o-amidobenzoësäure zu kommen.

Denn dass bei der Oxydation der Chinolin-Additionsproducte zu den substituirten Amidobenzoësäuren ein Umlagerung stattfindet, dafür liegt auch nicht der entfernteste Grund vor.

Ich wählte zu diesem Nachweise die allerdings ziemlich schwierig darstellbare Orthonitrobenzoësäure. Durch Reduction derselben bereitete ich die Orthoamidobenzoësäure erhalten: Und wenn nun durch Aethylirung dieser Säure dieselbe Säure entstand, wie durch Oxydation des Chinolinäthylbromids und Verseifung des zuerst erhaltenen formylirten Productes, so war bewiesen, dass das Stickstoffatom in dem Chinolin unzweifelhaft die Orthostellung zu dem einen der beiden Benzol-Kernen gemeinschaftlichen Kohlenstoffatome einnimmt.

Darstellung der Orthonitrobenzoësäure.

Zum Nitriren der Benzoësäure bediente ich mich der alten Gerland'schen Methode: „Ein inniges Gemisch von 1 Theil Benzöësäure (die vorher zur Entfernung alles Wassers geschmolzen ist) und 2 Theilen Salpeter wird unter Umrühren mit 3 Theilen englischer Schwefelsäure versetzt und dann noch so lange gelinde erhitzt, bis sich die gebildeten Nitrobenzoësäuren als ölige Schicht auf der Oberfläche des entstandenen sauren schwefelsauren Kalis abgeschieden haben. —

Lässt man nun erkalten, so erstarren die Nitrobenzoësäuren zu einem festen Kuchen, der sich leicht von der unterliegenden Salzmasse abheben lässt. Die mechanisch noch anhängenden Verunreinigungen werden am besten auf die Weise entfernt, dass man den Säurekuchen mit wenig Wasser noch einmal bis zum Schmelzen erhitzt und die entstandene wässrige Lösung dann nach abermaligem Erkalten durch Filtration entfernt.

Um die gebildeten Säuren von einander zu trennen, löste ich das Säuregemisch in grossen Kolben in siedendem Wasser auf, und fügte unter beständigem Einleiten von Wasserdampf Aetzbaryt bis zur Uebersättigung hinzu. Der überschüssige Baryt wurde noch

während des Kochens durch Kohlensäure gefällt, und die heisse Lösung der Barytsalze schnell filtrirt. Schon während des Filtrirens schied sich der Metanitrobenzoësaure Baryt in verfilzten Nadeln aus, während das in Wasser sehr leicht lösliche Barytsalz der Orthonitrobenzoësäure erst bei sehr grosser Concentration auskrystallisirt. Ich dampfte daher bis zur Syrupdicke ein, filtrirte von dem ausgeschiedenen Gemisch des Meta- und Paranitrobenzoësauren Salzes ab, und überliess die concentrirte Lösung des Orthosalzes im Exsiccator über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung. Nach längerem Stehen schieden sich grosse, dicke Krystalle von Orthonitrobenzoësaurem Baryt ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurden.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Barytsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure in heisser, wässriger Lösung zersetzt und die beim Erkalten auskrystallisirende Orthonitrobenzoësäure mit kaltem Wasser, in dem sie schwer löslich ist, mehrmals ausgewaschen, und zu wiederholten Malen aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Dieselbe zeigte dann den richtigen Schmelzpunkt von 147° C.

Trotz sorgfältigem Arbeiten war die Ausbeute an Orthosäure eine äusserst geringe, so dass ich beim Verarbeiten von 3 Kilo Benzoësäure nur 50 gr. reine Orthonitrobenzoësäure erhielt.

Ich benutzte daher zu meinen späteren Arbeiten ein Präparat, das ich aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin bezog, dessen Schmelzpunkt mit dem meinigen übereinstimmte.

Reduction der Orthonitrobenzoësäure.

Ich verfuhr zuerst bei der Reduction nach den Vorschriften von Beilstein: Die Säure wurde mit granulirtem Zinn und Salzsäure in einem Kölbchen gekocht. Nachdem die Reaction beendet war, fällte ich aus der klaren Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, dampfte die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockne ein und nahm den Rückstand mit Ammoniak auf. Durch Ansäuren mit Essigsäure und nachheriges Eindampfen erhielt ich beim Erkalten so wenig Ausbeute, dass ich gezwungen war, mich nach einer andern, bessern Methode umzusehen.

Da das so energisch wirkende Zinnchlorür schlechte Ausbeute geliefert hatte, versuchte ich mit einem milderen Reductionsmittel, dem Schwefelammonium, zum Ziele zu gelangen. Die Säure wurde in concentrirtem Ammoniak gelöst und etwa 5 Stunden lang ein mässiger Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit geleitet. Die ammoniakalische, zuerst hellgelb gefärbte Lösung wurde dunkler und nach Verlauf von 4—5 Stunden war sie tief braunroth. Ich unterbrach hier die Reaction, verjagte den überschüssigen Schwefelwasserstoff, und dampfte auf die Hälfte des Volumens

ein. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Essigsäure angesäuert, und vom ausgeschiedenem Schwefel heiss abfiltrirt. —

Beim Erkalten schied sich die Orthoamidobenzoësäure in langen, schön weissen, spiessförmigen Krystallen ab. Einige derselben zeigten die respectable Länge von 5 Centimetern. Die zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle wurden mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, und zeigten dann den richtigen Schmelzpunkt von 145° C.

Sowohl die wässrige, als auch die alkoholische Lösung fluorescirte schön blau. Aus 10 gr. Orthonitrobenzoësäure erhielt ich etwas über 3 gr. Amidosäure.

Einwirkung von Bromäthyl auf O-Amidobenzoesäure.

Zu 5 gr. der in Alkohol gelösten O-Amidobenzoësäure wurde die zur Bildung der Monoäthylamidobenzoësäure nöthige Menge Aethylbromid hinzugefügt, und in einem Kölbchen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade einen Tag lang erwärmt. Darnach wurde die Reaktion unterbrochen, der Alkohol abdestillirt und die hinterbliebene braune Krystallmasse mit verdünnter Natronlauge aufgenommen. Beim Ansäuern der concentrirten Natronlösung mit Essigsäure schied sich sofort ein hellbraun gefärbter Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt und auf dem Filter mit kaltem Wasser mehrmals ausgewaschen: Er löste sich darin nur in sehr geringer Menge und die Waschwasser zeigten eine schwach blaue Fluorescenz.

In heissem Wasser gleichfalls sehr schwer löslich, wurde der Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich bald Krystalle aus, die mit denen der aus Chinolin dargestellten Aethylamidobenzoësäure vollständig identisch sind. Sie zeigen dieselbe Krystallform, haben denselben Schmelzpunkt von 150—151°C. und dieselbe Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln. Auch die Analyse bestätigte die Identität beider Säuren.

Verbrennung 1:

Angewandte Substanz = 0,1378 gr.
CO_2 = 0,03315 gr. = 0,0904 gr. C.
= 65,63% C.

H_2O = 0,0850 gr. = 0,0094 gr. H
= 6,86% H.

Verbrennung 2:

Angewandte Substanz = 0,2415 gr.
CO_2 = 0,5808 gr. = 0,1584 gr. C.
= 65,58% C.

H_2O = 0,1499 gr. = 0,0167 gr. H
= 6,90% H

Für die Formel $C_9 H_{11} NO_2$:

berechnet:	gefunden:
C = 65,45%	65,63% C.
	65,58% C.
H = 6,66%	6,86% H.
	6,90% H.

Auf Wunsch des Herrn Prof. Dr. Adolf Claus unternahm ich es zum Schlusse noch, die Einwirkung von Benzylchlorid resp. Benzylbromid auf o-Amidobenzoësäure zu studiren, in der Hoffnung, dass es gelingen würde, um auf diesem Wege womöglich auch die von Claus und Glyckherr[1]) durch Oxydation des Chinolinbenzylchlorids und Verseifung des zuerst erhaltenen Produkts, dargestellte Benzyl-o-amidobenzoësäure synthetisch darzustellen.

[1]) Berl. Ber. 16, 1238.

5 Gramm o-Amidobenzoësäure (welche mir durch die Güte des Herrn Dr. Richter in Freiburg i. B. zu Theil wurde) löste ich in der nöthigen Menge absoluten Alkohol auf und erhitzte mit der berechneten Menge Benzylchlorid am Rückflusskühler etwa zehn Stunden lang. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt und der braun gefärbte, noch stark nach Benzylchlorid riechende Rückstand mit Natronlauge aufgenommen. Beim Ansäuern der concentrirten Lösung mit Essigsäure schied sich sofort ein hellbrauner, allerdings sehr geringer Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser öfters ausgewaschen und in kochendem Alkohol aufgelöst. Beim Verdunsten desselben hinterblieben kleine dunkel gefärbte Nädelchen, denen jedoch immer noch der Geruch von Benzylchlorid anhaftete. Die Ausbeute war jedoch so gering, dass ich kaum zwei genügende Schmelzpunktbestimmungen (dieselben lagen bei 150° C. uncorr.) geschweige denn eine Analyse machen konnte. Ich versuchte nun mittelst Schiessröhren zu besseren Resultaten zu gelangen, wurde jedoch auch hierbei in meinen Hoffnungen getäuscht. Die Röhren wurden mit getrockneter o-Amidobenzoësäure und Benzylchlorid beschickt, und im Schiessofen auf die Temperatur von etwa 180—90° Cl. etwa 8—9 Stunden erhitzt. Bei Oeffnen der Röhren war fast gar kein Druck vorhanden, und der Inhalt hatte sich in eine dunkelbraun gefärbte zähe Masse verwandelt, die sich bei eintägigem Stehen an der Luft intensiv grün färbte. Ich behandelte das Harz mit concentrirter heisser Natronlauge in der es sich nur theilweise löst, während der Rest sich in ein Oel verwandelt, das beim Erkalten wieder ganz zähe wird. Aus demselben

konnte weder durch Alkohol, Aether noch Benzol ein reiner Körper erhalten werden, vielmehr hinterblieb nach dem Verdunsten der verschiedenen Lösungsmittel stets eine zur Untersuchung wenig einladende Substanz. Die vom Harz getrennte concentrirte Natronlösung wurde auch diesmal mit Essigsäure angesäuert. Es schied sich jedoch nicht die geringste Spur eines Niederschlages aus, und auch bei gehörigem Eindampfen der Lösung und Ausschütteln derselben mit Aether konnte ich zu keinem Resultate gelangen. —

Ebenso wenig gelangen die Versuche mit Benzylbromid, welche übrigens auf dieselben Arten wie mit Benzylchlorid ausgeführt wurden. Am Rückflusskühler hatte selbst nach mehrtägigem Kochen keine Einwirkung stattgefunden und die Reactionsprodukte die ich im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von etwa 200° Gr. Cl. erhielt, zeigten ganz dieselben Eigenschaften wie diejenigen die ich durch Einwirkung von Benzylchlorid auf o-Amidobenzoësäure erhalten hatte.

Leider war ich durch Mangel an Zeit und Material genöthigt, die Versuche an dieser Stelle unterbrechen zu müssen, doch erlaube ich mir noch zu bemerken, dass ich die Hoffnung, die Benzyl-o-amidobenzoësäure synthetisch erhalten zu können, noch keineswegs aufgebe, und dass ich, nachdem ich meiner Militärpflicht genügt haben werde, die Versuche hierüber wieder aufzunehmen gedenke.

Vorstehende Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. ADOLF CLAUS ausgeführt worden.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. ADOLF CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Dezember 1885.

Georg Grämer.